

522011

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

Rec'd PCT/PTO 21 JAN 2005

(43) 国際公開日
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011390 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 38/00, 35/64, B01D 39/20
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008712
(22) 国際出願日: 2003年7月9日 (09.07.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-217941 2002年7月26日 (26.07.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 室井 ゆみ

(MUROI, Yumi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 山本 良則 (YAMAMOTO, Yoshinori) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 和田 幸久 (WADA, Yukihisa) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

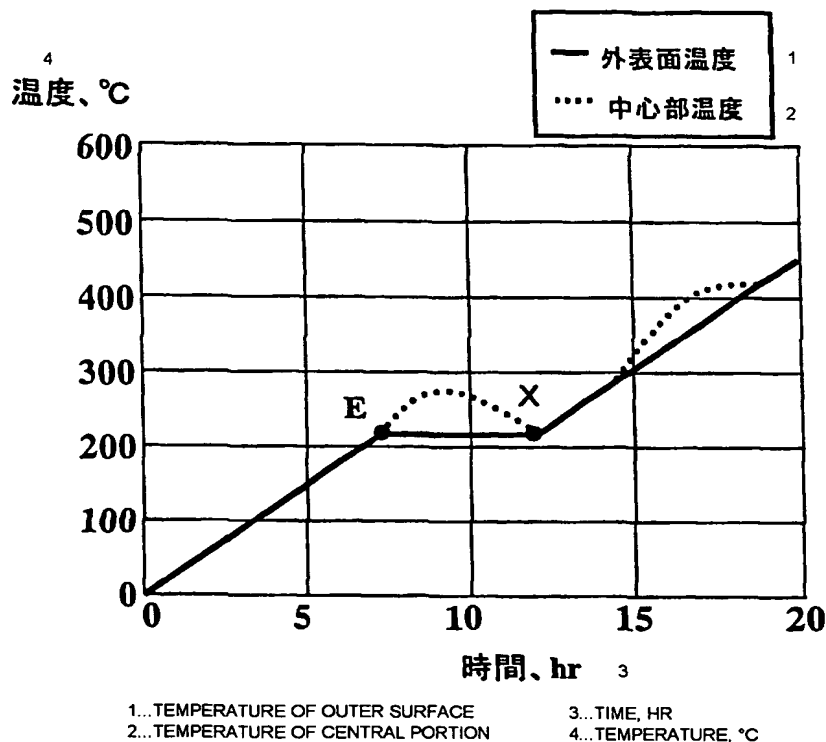
(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POROUS CERAMIC ARTICLE

(54) 発明の名称: 多孔質セラミックス体の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a porous ceramic article wherein a formed product is prepared by the use of a ceramic raw material containing a pore-forming agent and a binder, followed by drying and firing, characterized in that the firing of said formed product is carried out in an atmosphere the temperature of which is kept in the range of -50 to +10°C to the temperature at the beginning of burning of the binder from the time when it reaches to the temperature of the beginning of burning of said binder till the time when the binder is destroyed by fire. The method allows the production of not only a ceramic article having a low porosity but also a ceramic article having a high porosity, without causing a crack during firing.

(57) 要約: 造孔剤及びバインダーを含有するセラミックス原料を用いて、成形体を作製し、該成形体を、乾燥、焼成する多孔質セラミックス体の製造方法において、成形体を焼成する際に、焼成雰囲気温度を、焼成する多孔質セラミックス体に含まれる該バインダーの燃焼開始温度に

達した時点から、バインダーが焼失する時点まで、バインダーの燃焼開始温度に対して-50~+10°Cの温度範囲で保持する。この方法によれば、焼成の際にクラックを発生させることなく、低気孔率のみならず高気孔率のセラミックス体を製造することができる。

WO 2004/011390 A1



SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

多孔質セラミックス体の製造方法

技術分野

本発明は、多孔質セラミックス体の製造方法に関する。さらに詳しくは、焼成時における焼成雰囲気中の昇温速度を制御してクラック等の発生を抑制した多孔質セラミックス体の製造方法に関する。なお、本発明の製造方法は、各種多孔質セラミックス体の製造に適用可能であるが、特に、成形体焼成時に造孔剤の燃焼による成形体内部の温度上昇が顕著である高気孔率の多孔質セラミックスハニカム構造体の製造に好適である。

背景技術

排ガス浄化手段等として多孔質セラミックスハニカム構造体が広く用いられているが、当該多孔質セラミックスハニカム構造体を製造する方法としては、バインダー、造孔剤等を添加したセラミックス原料を用いて成形体を作製し、この成形体を、乾燥、焼成する方法が行われる。この際、焼成工程での焼成雰囲気は一定速度で昇温させるのが一般的である。また、バインダーとしては、成形性が良好である点から、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の有機バインダーが用いられている。更に、造孔剤としては、目的毎に各種造孔剤が用いられているが、澱粉等の低温で燃焼する造孔剤は、焼成工程の早い段階で燃失する利点を有することから、SiC等からなるセラミックス体の製造方法の如く、成形体の焼成を不活性ガス雰囲気で行う必要上、焼成雰囲気温度の低い早い段階で大気から不活性ガスに焼成雰囲気を切り替える製造方法で頻繁に用いられている。また、コーディエライト等からなるセラミックス体の製造方法の如く、成形体の焼成を大気雰囲気で行う製造方法でも、高気孔率化を図るため、澱粉等の低温で燃焼する造孔剤を、カーボン等の高温で燃焼する造孔剤と併用することが行われている。

ところで、排ガス浄化手段として用いられる多孔質セラミックスハニカム構造体にとっては、圧力損失の低減、捕集効率の向上等の要請から、近年、高気孔率

化が進展しており、気孔率40%以上のものが主流になりつつある。このため、澱粉等の造孔剤の添加量は、年々増加する傾向にあり、最近では、セラミックス原料中、20質量%程度まで含有させることが主流になりつつある。

然るに、このような造孔剤の多量の添加は、従来の多孔質セラミックスハニカム構造体の製造方法に新たな問題、即ち、高气孔率化のために造孔剤を多量に含有する成形体を、従来と同様の昇温プログラムで焼成すると、得られるセラミックス体に、原因不明のクラックが発生するという問題を生じ、高气孔率のセラミックス体を製造する際の大きな障害となっていた。

本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、焼成の際にクラックを発生させることなく、低気孔率のみならず高气孔率のセラミックス体を製造することができる多孔質セラミックス体の製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、まず、クラックが発生したハニカム構造体では、焼成工程において、焼成温度がバインダーの燃焼開始温度に達すると、成形体内部で焼成雰囲気温度から乖離する著しい温度上昇が認められ、成形体外表面付近とで大きな温度差を生じていることを知見した。また、その原因について調査、研究したところ、焼成雰囲気温度を直線的に上昇させる焼成工程では、有機バインダーの燃焼による温度上昇が、燃焼開始温度が低い澱粉等の造孔剤について連鎖的な燃焼を招き、この有機バインダーと造孔剤の同時燃焼が、蓄熱し易いセラミックス体の内部で、著しい温度上昇を生じさせていることが解った。そこで、本発明者は、有機バインダーと造孔剤との連鎖的な燃焼を絶つべく、鋭意、検討した結果、成形体を焼成する際に、焼成雰囲気温度を、バインダーの燃焼開始温度に達した時点から、バインダーが焼失するまで、当該バインダーの燃焼開始温度付近の温度で保持することにより、上記問題を解決し得ることを見出した。

即ち、本発明は、造孔剤及びバインダーを含有するセラミックス原料を用いて、成形体を作製し、該成形体を、乾燥、焼成する多孔質セラミックス体の製造方

法であって、成形体を焼成する際に、焼成雰囲気温度を、バインダーの燃焼開始温度に達した時点から、バインダーが焼失する時点まで、バインダーの燃焼開始温度に対して $-50 \sim +10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で保持することを特徴とする多孔質セラミックス体の製造方法を提供するものである。

本発明においては、成形体を焼成する際に、当該焼成雰囲気温度を、バインダーの燃焼開始温度より 50°C 低い温度に達した時点から、バインダーが焼失する時点まで、バインダーの燃焼開始温度に $-50 \sim +10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で保持することがより好ましい。

また、本発明において用いられるバインダーとしては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及びポリビニルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種からなるものが好ましい。

また、本発明において用いられる造孔剤としては、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、発泡樹脂、発泡済みの発泡樹脂、ポリメチルメタクリレート、及びポリエチレンテレフタレートからなる群より選ばれる少なくとも1種からなるものが好ましい。

本発明の製造方法は、多孔質セラミックス体の中でも、ハニカム構造体の製造に適用することが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、焼成雰囲気、バインダーの燃焼開始温度に達してからバインダーが完全に焼失するまで保持する本発明の焼成工程において、成形体の中心部の温度と、同外周部の温度（焼成雰囲気温度）を示すグラフである。

図2は、焼成雰囲気、一定速度で昇温させる従来の焼成工程において、成形体の中心部の温度と、同外周部の温度（焼成雰囲気温度）を示すグラフである。

図3は、実施例1における焼成工程で、成形体の中心部の温度と、同外周部の温度（焼成雰囲気温度）を示すグラフである。

図4は、実施例2における焼成工程で、成形体の中心部の温度と、同外周部の温度（焼成雰囲気温度）を示すグラフである。

図 5 は、実施例 3 における焼成工程で、成形体の中心部の温度と、同外周部の温度（焼成雰囲気温度）を示すグラフである。

図 6 は、実施例 4 における焼成工程で、成形体の中心部の温度と、同外周部の温度（焼成雰囲気温度）を示すグラフである。

図 7 は、比較例 1 における焼成工程で、成形体の中心部の温度と、同外周部の温度（焼成雰囲気温度）を示すグラフである。

図 8 は、比較例 2 における焼成工程で、成形体の中心部の温度と、同外周部の温度（焼成雰囲気温度）を示すグラフである。

図 9 は、比較例 3 における焼成工程で、成形体の中心部の温度と、同外周部の温度（焼成雰囲気温度）を示すグラフである。

図 10 は、比較例 4 における焼成工程で、成形体の中心部の温度と、同外周部の温度（焼成雰囲気温度）を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

まず最初に、図 1、2 により、本発明の製造方法における焼成工程の基本原理について説明する。

図 1 は、造孔剤（澱粉）、及びバインダー（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）を含有させた成形体を、一定速度で焼成温度を上昇させる焼成プログラムで焼成した場合の、成形体の外表面及び中心部の温度推移を示すグラフである。一方、図 2 は、造孔剤（澱粉）、及びバインダー（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）を含有させた成形体を、バインダー（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）の燃焼開始温度（220℃）に達した時点から、バインダー（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）が焼失する時点まで、当該バインダーの燃焼開始温度で保持する焼成プログラムで焼成した場合の、成形体の外表面及び中心部の温度推移を示すグラフである。なお、各図中、点線は、成形体中心部の温度を示し、実線は外表面温度及び焼成雰囲気温度を示す。

まず、図 2 に示すように、一定速度で焼成温度を上昇させる焼成プログラムにより、成形体を焼成した場合には、焼成雰囲気温度が、バインダー（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）の燃焼開始温度である 220℃に達すると、成形体

の内部温度が同外表面温度から乖離し始める。そして、成形体の内部温度は、そのまま成形体の外表面温度より高温で推移し、短時間で造孔剤（澱粉）の燃焼開始温度である290℃に達すると、更に急激に成形体の内部温度が上昇し、ピーク時には成形体の外表面温度に対し、約150℃高温となる。この結果、成形体の内部と同外周部間で大きな熱収縮較差が起こり、これに起因して得られるセラミックス体にクラック等の損傷を生じることとなる。なお、その後の成形体の内部温度は、造孔剤の総てが焼失することにより、急速に成形体の外表面温度と同温度に収束し、当該外表面温度とほぼ同様に推移する。

次に、図1に示すように、成形体を、バインダー（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）の燃焼開始温度（220℃）に達した時点から、バインダーが焼失する時点まで、バインダー（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）の燃焼開始温度（220℃）を保持する焼成プログラムで焼成した場合について説明する。まず、この焼成プログラムによる焼成でも、焼成雰囲気温度がバインダー（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）の燃焼開始温度である200℃に達すると、成形体の内部温度が同外表面温度から乖離し始める点では、前述した一定速度で焼成温度を上昇させる焼成プログラムにより成形体を焼成した場合と同様である。

しかし、バインダー（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）の燃焼開始温度（220℃）に達した焼成開始後5時間の時点から、バインダー（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）が完全に焼失した焼成開始後10時間の時点まで、バインダー（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）の燃焼開始温度（220℃）に保持した結果、バインダーの燃焼による成形体内部温度の同外表面温度からの乖離は、最大でも50℃と、前述した図2に示す従来の製造方法による例に対し、約1/3となる。この結果、成形体の内部と同外周部間での熱収縮較差は小さくなり、焼成時における成形体のクラック等の発生は大幅に低減される。勿論、その後、焼成温度を再度上昇させて、造孔剤（澱粉）の燃焼開始温度である290℃に達すると、成形体の内部温度が同外表面温度から再度乖離し、同外表面温度より高温で推移する。しかし、この時点では、バインダーが既に焼失しているため、成形体の内部温度は、ピーク時でも、同外表面温度に対し、約100℃高

温となる程度で、前述した図 2 に示す従来の製造方法による例に対し、約 2 / 3 となる。この結果、造孔剤の燃焼による成形体の内部温度の上昇によっても、成形体の内部と同外周部間での熱収縮較差はさほど大きくなり、この段階でも焼成時における成形体のクラック等の発生は大幅に低減される。なお、その後に、成形体の内部温度が、成形体の外表面温度と同温度に収束し、当該外表面温度とほぼ同様に推移する点は、前述した図 2 に示す従来の製造方法による例と同様である。

なお、以上は、バインダーとしてヒドロキシプロピルメチルセルロースを用い、造孔剤として澱粉を用い、焼成雰囲気を燃焼開始温度で一定に保持した例で説明したが、他のバインダー又は造孔剤を用いた場合、並びに焼成雰囲気を変化させながら燃焼開始温度に対して一定の幅で保持する場合であっても基本的原理は同様であり、本発明は、上述の説明により限定されるものではない。

以下、本発明の実施の形態について、各工程毎に具体的に説明する。

本発明の製造方法においては、まず、造孔剤、バインダー等を含有するセラミックス原料から成形体を作製し、当該成形体を乾燥する。

本発明においては、セラミックス原料について特に制限はなく、例えば、SiC原料、コーディエライト化原料、アルミナ、又はリン酸ジルコニウム等を挙げることができる。

また、コーディエライト化原料をセラミックス原料とする場合には、通常、カオリン、タルク、石英、熔融シリカ、ムライト等のシリカ (SiO_2) 源成分、タルク、マグネサイト等のマグネシア (MgO) 源成分、及びカオリン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミナ (Al_2O_3) 源成分をコーディエライト結晶の理論組成となるように配合したものを挙げることができる。但し、用途によっては、当該理論組成を意識的にずらしたもの、或いは不純物として雲母、石英、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等を含有したものでもよい。また、当該理論組成を維持しながら、構成させる原料の種類又はその配合比率を制御したり、或いは各種原料の粒径について制御したりすることで、得られるフィルターの気孔率及び気孔径を制御するものでもよい。

また、SiC原料をセラミックス原料とする場合には、通常、SiC及び金属

Siを、SiボンドSiCの理論組成となるように配合したものを挙げることができる。また、当該理論組成を維持しながら、構成させる原料の種類又はその配合比率を制御したり、或いは各種原料の粒径について制御したりすることで、得られるフィルターの気孔率及び気孔径を制御するものでもよい。

また、本発明で用いられる造孔剤としては、例えば、グラファイト、活性炭等のカーボン、アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂、発泡樹脂、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。但し、本発明においては、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、発泡樹脂、発泡済みの発泡樹脂、ポリメチルメタクリレート、又はポリエチレンテレフタレート等の500℃以下の低温で燃焼して、有機バインダーの燃焼により連鎖的に燃焼が起こり易いものを用いる場合に好適である。勿論、本発明が、これらとグラファイト、活性炭等のカーボンを併用する場合に好ましいことはいうまでもない。

本発明においては、造孔剤の含有量について特に制限はないが、例えば、ポリメチルメタクリレートであれば、1～20質量%含有させることが好ましく、ポリエチレンテレフタレートであれば、1～10質量%含有させることが好ましく、デンプンであれば、1～30質量%含有させることが好ましい。

各造孔剤が、この範囲で含有されれば、成形不良及び焼成不良が発生することなく、所望の高気孔率のセラミックス体を得ることができる。なお、本発明においては、前述したように、バインダーと造孔剤の同時燃焼を絶つ結果、高気孔率化のために、造孔剤を多量に含有させても、焼成時に成形体内部の顕著な温度上昇は起こらず、クラック等を発生させることなく、高気孔率のセラミックス体を製造することができる。

本発明で用いられるバインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、又はポリビニルアルコール等を挙げることができる。

本発明においては、バインダーの含有量についても特に制限はないが、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロースであれば、1～20質量%含有させることが好ましく、メチルセルロースであれば、1～20質量%含有させることが好

ましい。各バインダーが、この範囲で含有されれば成形不良及び焼成不良が発生することなく、所望の高気孔率のセラミックス体を得ることができる。

本発明においては、必要に応じて、この他の添加剤を含有させることができ、例えば、成形助剤、又は分散剤等を含有させてもよい。

また、成形助剤としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸カリ石鹼、エチレングリコール、又はトリメチレングリコール等を挙げることができる。分散剤としては、例えば、デキストリン、脂肪酸石鹼、又はポリアルコール等を挙げることができる。

なお、これら各添加剤は、目的に応じて1種単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明においては、成形体の作製方法についても特に制限はなく、適宜好ましい方法により行えばよい。例えば、排ガス浄化フィルターとして用いられるセラミックスハニカム構造体を作製する場合には、コーディエライト化原料、SiC原料等のセラミックス原料に水を添加し、更に、上述した造孔剤、バインダー、及び必要に応じて用いられる分散剤を所望量添加して原料を調製し、当該原料を混練して得られる坯土を成形することにより作製することができる。

また、坯土を成形する方法としては、例えば、押出し成形法、射出成形法、プレス成形法等を挙げることができるが、中でも、連続成形が容易であるとともに、セラミックス結晶を配向させて低熱膨張性にできる点で押出し成形法で行うことが好ましい。

また、成形体の乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、又は凍結乾燥等を挙げることができ、用いるセラミックス原料に応じて適切な方法を選択することが好ましい。なお、SiC原料又はコーディエライト化原料を主成分とする成形体の場合には、全体を迅速かつ均一に乾燥できる点で、熱風乾燥と、マイクロ波乾燥又は誘電乾燥の何れかを組み合わせた乾燥工程で行うことが好ましい。

次に、本発明の製造方法においては、得られた成形体を、特定の昇温プログラム、即ち、焼成雰囲気温度を、用いるバインダーの燃焼開始温度に達した時点から、バインダーが焼失する時点まで、バインダーの燃焼開始温度に対して-50

～+10℃の温度範囲で保持する昇温プログラムで焼成する。

これにより、バインダーと造孔剤との連鎖的な燃焼をほぼ絶つことができるため、セラミックス体内部における急激な温度上昇がなく、成形体各部間の焼成収縮較差によるクラック等を発生させることなく高気孔率のセラミックス体を得ることができる。

ここで、本明細書中、「燃焼開始温度」とは、図1に示すように、各バインダーが、熱を発しながら酸化され、ハニカム構造体の外表面と中心部とで温度が乖離し始める温度Eを意味する。当該燃焼開始温度は、バインダーの物性のみから考えると、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロースでは、220℃であり、メチルセルロースでは、220℃である。但し、これらバインダーは、セラミックス化原料と共に混練され、成形体中で存在する為、バインダー自体の特性以外の要素によって変化する可能性がある。

また、本明細書中、「バインダーが焼失する時点」とは、図1に示すように、バインダーの燃焼開始によって、成形体の中心部温度が焼成雰囲気温度（外表面温度）から乖離した後、再度焼成雰囲気温度に収束し、バインダーの約9割以上が消失したと推定できる時点Xをいう。

もっとも、当該バインダーが焼失する時点は、バインダーの種類、粒径、及び含有量、並びに保持温度等の各種条件で変動するものであり、各種条件に応じて、焼成雰囲気温度の保持開始から特定の時間だけ保持することが好ましい。具体的には、バインダーとしてメチルセルロースを全成分中1～10質量%含有させた成形体を、焼成雰囲気温度を途中、約170～230℃で保持して焼成を行う場合には、焼成雰囲気温度が、約220℃（メチルセルロースの燃焼開始温度）に達してから、2時間以上、好ましくは3時間以上、より好ましくは4時間以上、特に好ましくは5時間以上保持すればよい。同様に、バインダーとして、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを全成分中1～10質量%含有させた成形体を、焼成雰囲気温度を途中、170～230℃で一定に保持して焼成を行う場合には、焼成雰囲気温度が、約220℃（ヒドロキシプロピルメチルセルロースの燃焼開始温度）に達してから、2時間以上、好ましくは3時間以上、より好ましくは4時間以上、特に好ましくは5時間以上保持すればよい。

ここで、本明細書中、焼成雰囲気温度を「保持する」とは、バインダーの燃焼開始温度に対して、 $-50 \sim +10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で一定温度とすることは勿論、同温度範囲内で温度を変動させる場合も含むものである。

また、バインダーを2種以上用いる場合には、当該焼成雰囲気温度を保持する温度範囲の下限は、燃焼開始温度が最も低温であるバインダーの燃焼開始温度を基準とし、同上限は、燃焼開始温度が最も高温であるバインダーの燃焼開始温度を基準とするものである。

また、本発明における焼成雰囲気温度は、用いるバインダーの燃焼開始温度に対して、 $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度範囲とすることがより好ましく、 $-20 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度範囲とすることが特に好ましい。

焼成雰囲気温度をこのような範囲とすると、バインダーの燃焼によって生じる造孔剤の連鎖的な燃焼をより完全に絶つことができる。

本発明においては、更に焼成雰囲気温度を、燃焼開始温度より 50°C 低い温度に達した時点から、バインダーが焼失する時点まで、バインダーの燃焼開始温度に対して $-50 \sim +10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で保持することが好ましい。

焼成雰囲気温度をこのような範囲とすると、燃焼開始温度に達する前に生じる発熱を伴わない分解反応を併用して脱バインダーを行うことができ、その後の燃焼現象による急激な成形体内部温度の上昇をより低減することができ、更には、バインダーの燃焼によって生じる造孔剤の連鎖的な燃焼をより完全に絶つことができる。

なお、このように、燃焼開始温度より低い温度に達した時点から焼成雰囲気温度を保持する場合でも、燃焼開始温度に達した時点から焼成雰囲気温度を保持する場合と同様に、用いるバインダーの燃焼開始温度に対して、 $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度範囲とすることがより好ましく、 $-20 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度範囲とすることが特に好ましい。

本発明における焼成工程は、上述したように、特定の温度範囲で特定の時間だけ焼成雰囲気温度を保持することの他は特に制限はなく、当該特定の温度範囲外では一定速度で焼成雰囲気温度を上昇させてよい。但し、焼成雰囲気温度の昇温速度は、制御が容易な範囲で設定することが好ましく、 $5 \sim 200^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ の速度で

昇温することが好ましい。

また、焼成雰囲気は、用いるセラミックス原料等に応じて、適切な気体で満たすことが好ましく、例えば、SiC原料等の如く、有酸素状態で焼失してしまうセラミックス原料を用いる場合には、バインダー、及び造孔剤等の添加物が焼失した時点でAr、N₂等で雰囲気を置換することが好ましく、コーディエライト等の如く、有酸素状態によりセラミックス化させる原料の場合には、大気雰囲気とすればよい。

以上、本発明における多孔質セラミックス体の製造方法について説明したが、当該製造方法は、形状、大きさ、構造等を問わず、各種多孔質セラミックス体に適用可能である。但し、造孔剤の燃焼が促進されるため、焼成雰囲気と中心部との温度差が大きくなり易い、高気孔率の多孔質ハニカム構造体の製造方法に、特に好ましく適用することができる。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。なお、各実施例及び比較例についての評価を以下のようにして行った。

(評価方法)

各実施例及び比較例に基づいてハニカム構造体を作製する際に、成形体の中心部と焼成雰囲気の温度をR熱電対により測定して両者の差を求めた。また、各実施例及び比較例に基づいて製造されたハニカム構造体100個について、肉眼にてクラックの有無を確認した。

(実施例1)

金属シリコン(Me-Si)及びSiCを質量比20:80の割合で調合した原料100質量部に、バインダーとして、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを10質量部、造孔剤として澱粉を5質量部添加し、更に界面活性剤、水を添加して可塑性の坏土を作製した。

次いで、この坏土を押出成形して、ハニカム状に成形し、マイクロ波乾燥した後、熱風乾燥で絶乾した。

最後に、室温からヒドロキシプロピルメチルセルロースの燃焼開始温度である220℃より50℃低い170℃まで、30℃/h rの速度で焼成雰囲気を

昇温させ、その後ヒドロキシプロポキシルメチルセルローズが完全に焼失する時点である5時間まで焼成雰囲気温度を一定に保持し、 $30^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の速度で焼成雰囲気を 400°C まで昇温させた後、焼成雰囲気温度をArに切り換え、焼成雰囲気温度を 1450°C まで昇温させる昇温プログラムで焼成した。得られたセラミックスハニカム構造体は、サイズ： $\phi 150\text{mm} \times L 150\text{mm}$ 、隔壁厚さ： $300\mu\text{m}$ 、セル数： $46.5\text{セル} \times 10^{-2}/\text{mm}^2$ のハニカムフィルターを製造した。製造条件及び評価結果を表1に、焼成工程における、成形体の中心部の温度と、同外周部の温度（焼成雰囲気温度）の変化を図3に示す。

（実施例2～4及び比較例1～4）

焼成雰囲気を、表1に示す昇温プログラムにより焼成したこと以外は実施例1と同様にしてハニカムフィルターを製造した。製造条件及び評価結果を表1に、焼成工程における、成形体の中心部の温度と、同外表面の温度（焼成雰囲気温度）の変化を図4～10に示す。

（表1）

	昇温プログラム		クラック発生率（％）
	雰囲気温度を一定に保持した温度*1	雰囲気温度を保持した時間	
比較例1	— (昇温速度 $30^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で変化させた。)		100
比較例2	160°C	5 hr	100
実施例1	170°C	5 hr	0
実施例2	220°C	5 hr	0
実施例3	230°C	5 hr	0
比較例3	240°C	5 hr	100
実施例4	220°C	10 hr	0
比較例4	220°C	1 hr	100

*1：表中、雰囲気温度は、一定の温度に保持した前後では、昇温速度 $30^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で変化させた。

(評価)

表1及び図3～10に示すように、比較例1～4の製造方法では、成形体の外表面の温度（焼成雰囲気温度）に対する同中心部温度の較差が、最大で150℃以上に達していた。また、製造したハニカム構造体100個いずれもクラックが発生した。

これに対して、実施例1～4の製造方法では、成形体の外表面の温度（焼成雰囲気温度）に対する同中心部温度の較差が、最大で100℃であり、比較例1の製造方法に比べ2/3以下となった。また、いずれの製造方法でも、製造したハニカム構造体100個いずれもクラックが発生しなかった。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の多孔質セラミックス体の製造方法によれば、低気孔率のみならず高気孔率のセラミックス体を製造する場合であっても、焼成によりクラックを発生させることなく多孔質セラミックス体を製造することができ、特に、燃焼開始温度が低い造孔剤を用いる製造方法では、その効果が顕著となる。また、本発明の製造方法は、各種セラミックス体の製造方法として適用することができるが、特にセラミックスハニカム構造体の製造方法として好ましく適用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 造孔剤及びバインダーを含有するセラミックス原料を用いて、成形体を作製し、該成形体を、乾燥、焼成する多孔質セラミックス体の製造方法であって、
該成形体を焼成する際に、焼成雰囲気温度を、焼成する多孔質セラミックス体に含まれる該バインダーの燃焼開始温度に達した時点から、該バインダーが焼失する時点まで、該バインダーの燃焼開始温度に対して $-50 \sim +10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で保持することを特徴とする多孔質セラミックス体の製造方法。
2. 前記焼成雰囲気温度を、該バインダーの燃焼開始温度より 50°C 低い温度に達した時点から、該バインダーが焼失する時点まで、該バインダーの燃焼開始温度に対して $-50 \sim +10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で保持する請求項1に記載の多孔質セラミックス体の製造方法。
3. 前記バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及びポリビニルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる請求項1又は2に記載の多孔質セラミックス体の製造方法。
4. 前記造孔剤が、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、発泡樹脂、発泡済みの発泡樹脂、ポリメチルメタクリレート、及びポリエチレンテレフタレートからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる請求項1～3の何れか一項に記載の多孔質セラミックス体の製造方法。
5. 前記多孔質セラミックス体が、ハニカム構造体である請求項1～4の何れか一項に記載の多孔質セラミックス体の製造方法。

1/5

図 1

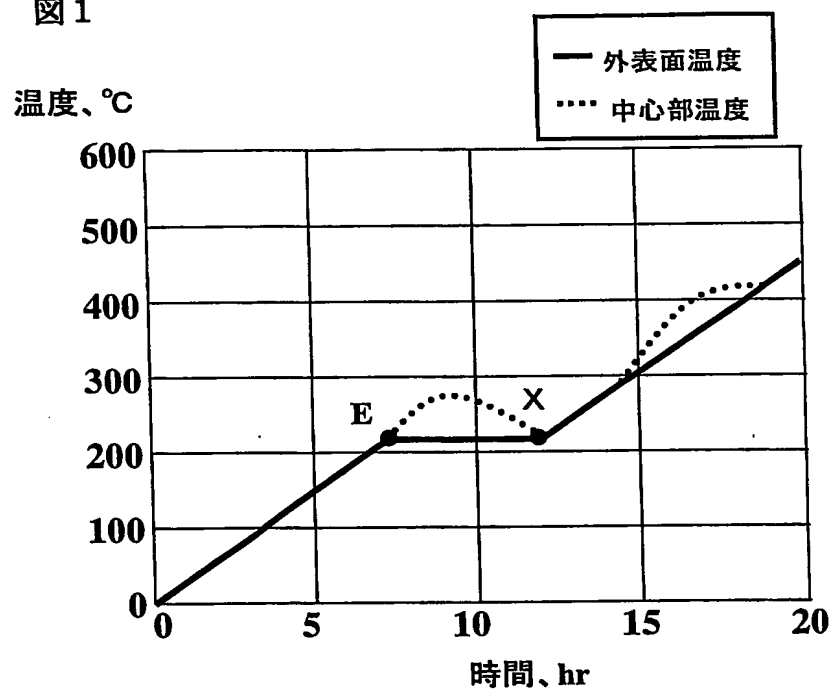
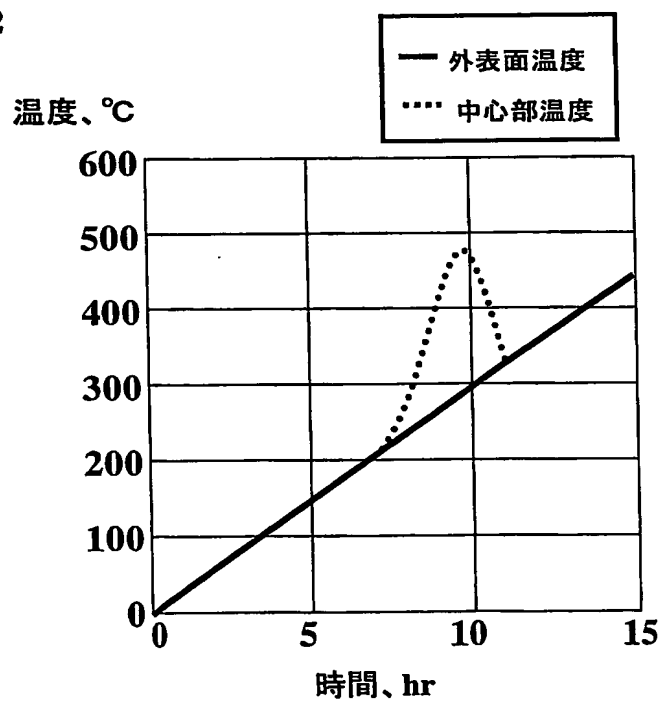


図 2



2/5

図 3

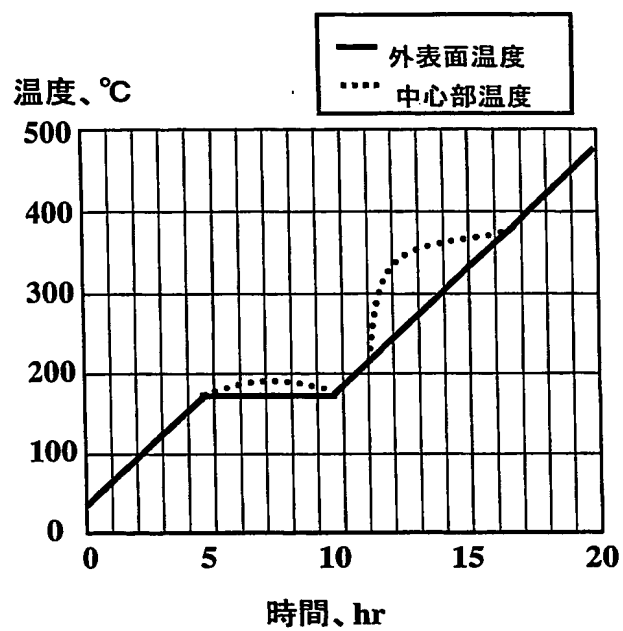
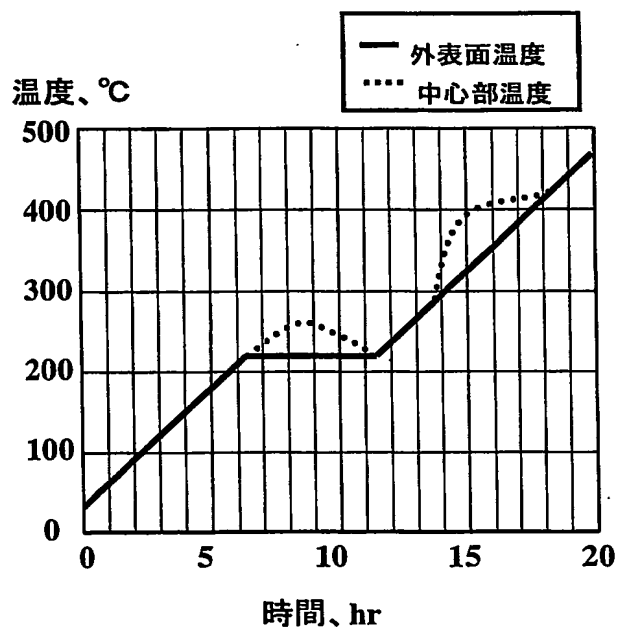


図 4



3/5

図 5

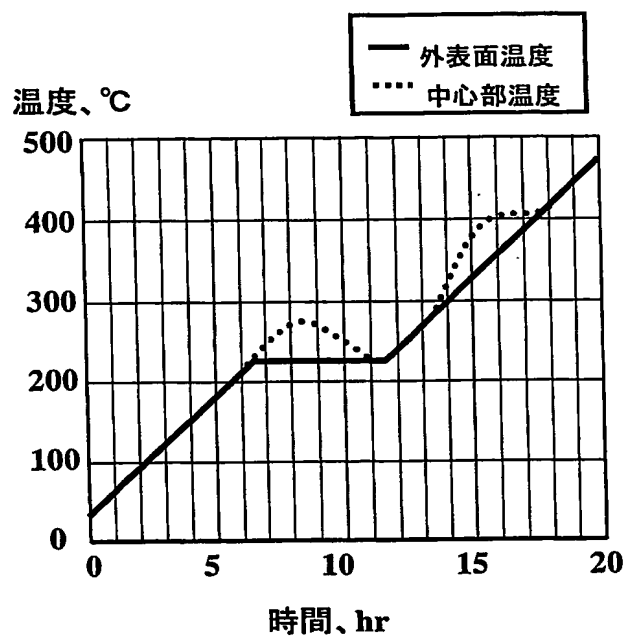
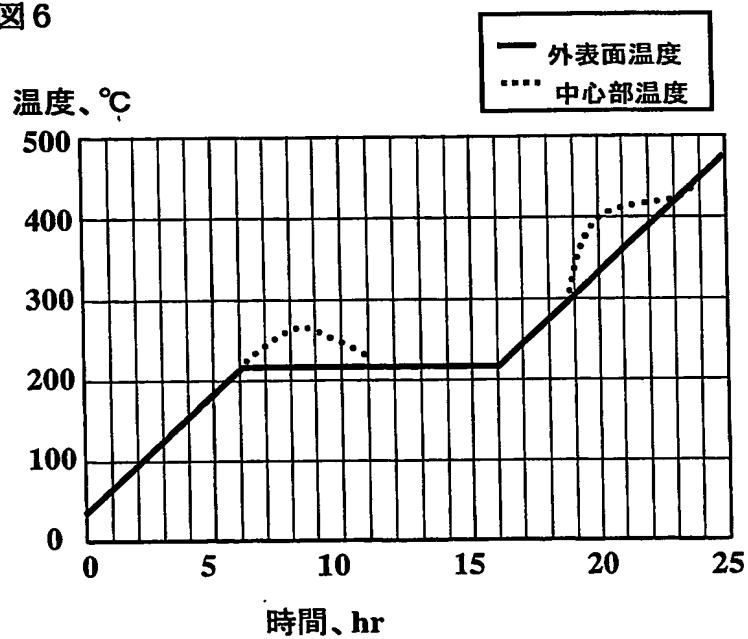


図 6



4/5

図 7

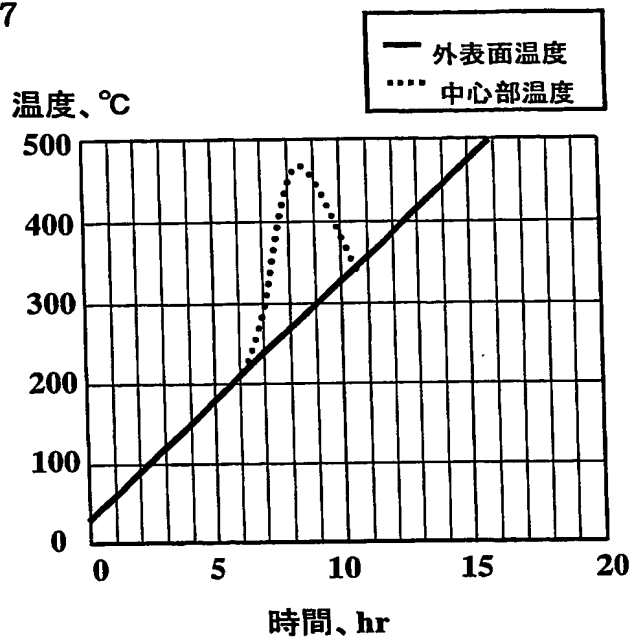
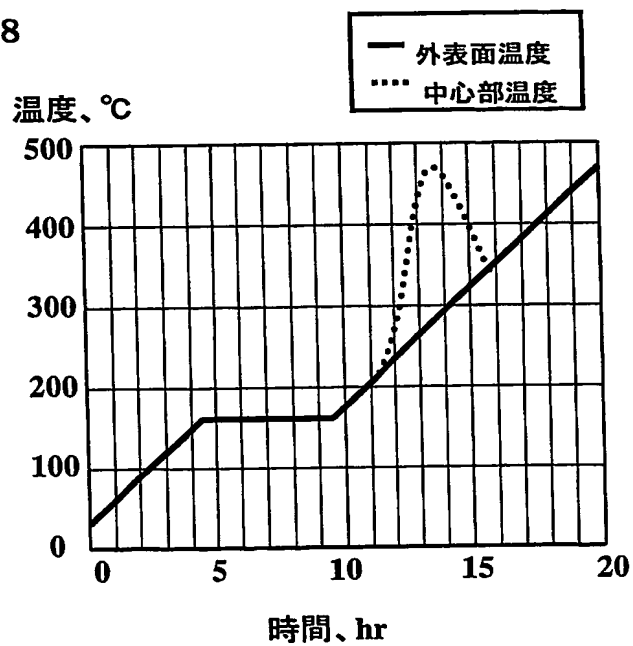


図 8



5/5

図 9

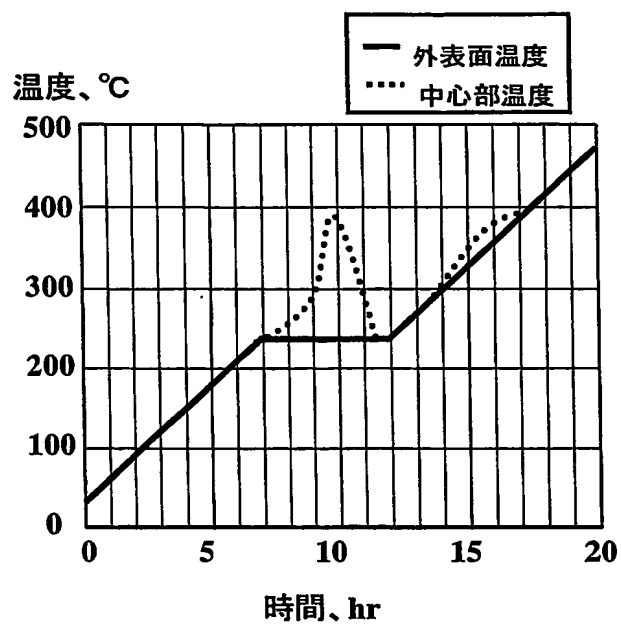
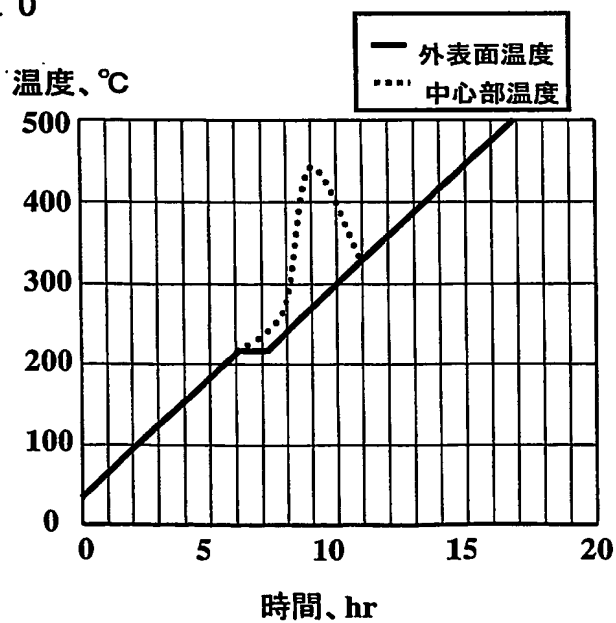


図 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B38/00, 35/64, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B38/00, 35/64, B01D39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 357789 A1 (NGK INSULATORS, LTD.),	1-5
Y	14 March, 1990 (14.03.90), Page 1 to 9, 19 & JP 7-45348 B2	1-5
Y	JP 2001-316190 A (Shinagawa Refractories Co., Ltd.), 13 November, 2001 (13.11.01), Page 2, column 1, line 1 to page 3, column 4, line 38 (Family: none)	1-5
A	JP 10-273366 A (NGK INSULATORS, LTD.), 13 November, 1998 (13.11.98), Page 2, column 1, line 1 to page 3, column 3, line 46 (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 October, 2003 (20.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/08712

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B38/00, 35/64, B01D39/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B38/00, 35/64, B01D39/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS
 WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 357789 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 1990. 0	1-5
Y	3. 14, 第1-9頁, 第19頁& JP 7-45348 B2	1-5
Y	JP 2001-316190 A (品川白煉瓦株式会社) 200	1-5
	1. 11. 13, 第2頁, 第1欄, 第1行-第3頁, 第4欄, 第3	
	8行 (ファミリーなし)	
A	JP 10-273366 A (日本碍子株式会社) 1998. 1	1-5
	1. 13, 第2頁, 第1欄, 第1行-第3頁, 第3欄, 第46行	
	(ファミリーなし)	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 10. 03

国際調査報告の発送日

041103

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘

4T 8821

電話番号 03-3581-1101 内線 3464